

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

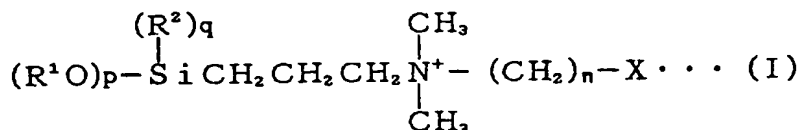


## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 <sup>6</sup> C07F 7/18, C03C 17/30, G02C 7/04	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/10523  (43) 国際公開日 1995年4月20日 (20.04.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01712 (22) 国際出願日 1994年10月13日 (13. 10. 94)  (30) 優先権データ 特願平5/256070 1993年10月13日 (13. 10. 93) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本油脂株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 宮崎 剛 (MIYAZAKI, Tsyoshi) [JP/JP] 〒305 茨城県つくば市梅園2-15-5 Ibaraki, (JP) 鯉沼康美 (KOINUMA, Yasumi) [JP/JP] 〒305 茨城県つくば市東新井32-16 Ibaraki, (JP) (74) 代理人 弁護士 兼坂 真, 外 (KANESAKA, Makoto et al.) 〒102 東京都千代田区麹町5丁目7番地 秀和紀尾井町TBRビル Tokyo, (JP)  (81) 指定国 JP, US.  添付公開書類 国際調査報告書		
(54) Title : ALKOXYSILANE COMPOUND, SURFACE TREATMENT FLUID AND CONTACT LENS		
(54) 発明の名称 アルコキシラン化合物、表面処理液及びコンタクトレンズ		
<div style="text-align: center;"> <math display="block">  \begin{array}{c}  (R^1)_q \\    \\  (R^2O)_p - Si - CH_2CH_2CH_2 - N^+ - (CH_2)_n - X \\    \\  CH_3  \end{array}  \quad (I)  </math> </div>		
(57) Abstract  An alkoxyasilane compound represented by general formula (I), a surface treatment fluid containing the same or a product of acidic treatment thereof, and a contact lens with its surface treated with the fluid, wherein R <sup>1</sup> and R <sup>2</sup> represent each -CH <sub>3</sub> or -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; X represents -COO <sup>-</sup> or -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; p and n represent each an integer of 1 to 3; and q represents 0 or 1, provided p+q=3. This compound can impart hydrophilicity, etc., to the surfaces of various base materials and is utilizable in the fields of fiber, optical part, medical material, laboratory diagnostic drug, and so forth.		

(57) 要約

下記一般式 (I) で表わされるアルコキシシラン化合物、  
該化合物又はその酸処理反応物を含む表面処理液、並びに該  
表面処理液で表面処理されたコンタクトレンズ。



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>; -CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、X; -COO<sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

p及びn; 1~3の整数、q; 0又は1 (但し、p+q=3)。)

前記アルコキシシラン化合物は、各種基材表面に親水性等  
を付与することができ、繊維、光学部品、医療用材料、検査  
診断薬等の分野に利用できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイタラ	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

## 明 細 書

アルコキシシラン化合物、表面処理液及びコンタクトレンズ

技術分野

本発明は、各種無機材料あるいは有機材料の表面を親水化することに優れ、繊維、光学部品、医療用材料、検査診断薬等の分野において、防曇剤、帯電防止剤、染色促進剤、タンパク吸着制御剤、細胞接着制御剤、抗血栓付与剤等として有用なアルコキシシラン化合物に関し、また前記アルコキシシラン化合物及び／又はその酸処理反応物を含み、種々材料の表面親水性を向上させ、特にコンタクトレンズに装用感、防汚性、脱落防止性等の機能を付与することができる表面処理液及び該表面処理液で表面を処理されたコンタクトレンズに関する。

背景技術

従来より、アルコキシシラン基を有するシランカップリング剤は、無機材料あるいは有機材料の表面に疎水性を付与したり、また反応性基を容易に導入できる等の機能を有することから表面改質剤として用いられている。しかしながら、親水性を付与するアルコキシシラン化合物に関しては知られていない。

一方、優れた親水性を有する化合物としてはベタインが知られている。例えば、米国特許第3671502号明細書には、N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチル-N-(3-スルホプロピル)アンモニウムベタインと2-ヒ

ドロキシエチルメタクリレートとの共重合体が、親水性高分子として知られているポリ（２-ヒドロキシエチルメタクリレート）よりも更に優れた親水性を有することが開示されている。しかしながら、これらの化合物は、いずれもアルコキシシラン基とペタイン基の両方を兼ね備えてはいない。

更に特表昭 61-500918 号公報には、生体適合性表面に関する改良を行うための化合物として、水酸基を有する物質の表面上に、ホスファチジルコリン基を導入する方法が記載されている。このホスファチジルコリン基は、優れた親水性を発現させることができるが、耐加水分解性に乏しく、長期の安定性には劣るという欠点がある。

従来使用されているコンタクトレンズには、メチルメタクリレート等のモノマーを主成分として重合したハードコンタクトレンズ、ブチルメタクリレート等を主成分として重合したセミハードコンタクトレンズ、２-ヒドロキシエチルメタクリレート等の親水性モノマーを主成分として重合したソフトコンタクトレンズがある。これらの中で、ハードコンタクトレンズは、非含水性であるため衛生面において優位性を有しているが、角膜の代謝を良好に行なって連続装用を可能にするために必要とされる酸素透過性が不十分であるという欠点がある。またセミハードコンタクトレンズでは、ある程度の柔軟性を有するため装用感に優れているが、酸素透過性の低さや形状安定性に欠けるという問題がある。更にソフトコンタクトレンズは、含水性を有するために、装着性の点でハード又はセミハードコンタクトレンズより優れているが、衛

生面に問題があり、毎日煮沸殺菌が必要である等のメンテナンス上の問題がある。

このような従来のコンタクトレンズの欠点を解消するために、最近では、高酸素透過性タイプのハードコンタクトレンズが市場を伸ばしつつある。このようなコンタクトレンズは、主原料としてポリシロキサン、シリコン含有メタクリレートポリマー等のシリコーン系ポリマーがよく使用されており、比較的生体への安全性も優れている。しかし、該シリコーン系ポリマーは単独では強度が低く、加工性にも問題があるため、レンズ厚を厚くしたり、補強材を使用する必要がある。

前記シリコーン系ポリマーの強度を改善するために種々提案がなされており、例えば特公昭62-8762号公報、特公昭63-36646号公報においては、シリコン含有メタクリレートとフッ素含有メタクリレートとを主成分とする共重合体が提案されている。また米国特許第3419634号明細書、米国特許第3419635号明細書においては、シリコーン／ポリカーボネート共重合体が提案されている。しかしながら、これらの高酸素透過性を有するポリマーは、比較的高強度を示すものの、装着性及び装用感等の点に問題がある。

本発明の目的は、各種材料に親水性等を付与することが可能であり、且つ付与後の耐加水分解性に優れた、アルコキシシラン基及びペタイン基の両方を有する新規なアルコキシシラン化合物を提供することにある。

本発明の別の目的は、各種材料表面の親水性を向上させる

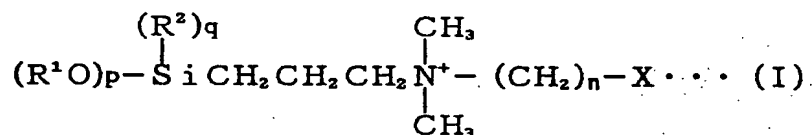
ことができ、特にコンタクトレンズの装着性、装用感を向上させ、防汚性、脱落防止性等の機能を付与することができる表面処理液を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、耐加水分解性に優れた表面処理層を付与することができる表面処理液を提供することにある。

本発明の他の目的は、装着性、装用感に優れ、防汚性、脱落防止性等の機能が付与されたコンタクトレンズを提供することにある。

#### 発明の開示

本発明によれば、下記一般式 (I) で表わされるアルコキシシラン化合物が提供される。



(式中 $R^1$ 及び $R^2$ は、メチル基又はエチル基を示し、 $X$ は、 $-COO^-$ 又は $-SO_3^-$ を示す。また $p$ 及び $n$ は1~3の整数を示し、 $q$ は0又は1を示す(但し、 $p+q=3$ である)。)

また本発明によれば、基材表面に固着させて該基材表面を改質する表面処理液であって、前記一般式 (I) で表わされるアルコキシシラン化合物及び/又はその酸処理反応物を含む表面処理液が提供される。

更に本発明によれば、前記表面処理液により表面処理されたコンタクトレンズが提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明のアルコキシシラン化合物は、前記一般式 (I) で表わさせるアルコキシシラン化合物であり、具体的には例えば N-プロピルトリメトキシシラン-N, N-ジメチル-N-(3-スルホプロピル) アンモニウムベタイン、N-プロピルトリメトキシシラン-N, N-ジメチル-N-(2-カルボキシエチル) アンモニウムベタイン、N-プロピルジエトキシメチルシラン-N, N-ジメチル-N-(3-スルホプロピル) アンモニウムベタイン、N-プロピルジエトキシメチルシラン-N, N-ジメチル-N-(2-カルボキシエチル) アンモニウムベタイン、N-プロピルトリメトキシシラン-N, N-ジメチル-N-(1-スルホメチル) アンモニウムベタイン、N-プロピルジエトキシメチルシラン-N, N-ジメチル-N-(1-スルホメチル) アンモニウムベタイン、N-プロピルジメトキシメチルシラン-N, N-ジメチル-N-(2-スルホエチル) アンモニウムベタイン、N-プロピルジエトキシメチルシラン-N, N-ジメチル-N-(2-スルホエチル) アンモニウムベタイン、N-プロピルジエトキシメチルシラン-N, N-ジメチル-N-(カルボキシメチル) アンモニウムベタイン等を挙げることができる。

前記アルコキシシラン化合物を調製するには、例えばジメチルアミノ基を有するアルコキシシラン化合物と、スルトン環化合物、ラクトン環化合物又はモノハロゲン化カルボン酸類とを反応させる方法、あるいは前記ジメチルアミノ基を有するアルコキシシラン化合物にアクリロニトリルを付加させた後、酸化させる方法等により容易に調製できる。

前記ジメチルアミノ基を有するアルコキシシラン化合物としては、例えばN，N-ジメチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N，N-ジメチル-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N，N-ジメチル-3-アミノプロピルメチルメトキシシラン、N，N-ジメチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等を好ましく挙げることもできる。

前記スルトン環化合物としては、例えばプロパンスルトン、1，4-ブタンスルトン等を挙げることもできる。

前記ラクトン環化合物としては、例えばβ-プロピルラクトン、β-ブチロラクトン等を挙げることもできる。

前記モノハロゲン化カルボン酸類としては、例えばモノクロロ酢酸、β-クロロプロピオン酸等を挙げることもできる。

前記反応にあたり、ジメチルアミノ基を有するアルコキシシラン化合物と、スルトン環化合物、ラクトン環化合物又はモノハロゲン化カルボン酸類の仕込みモル比、あるいはジメチルアミノ基を有するアルコキシシラン化合物と、アクリロニトリルとの仕込みモル比は、それぞれ1：0.5～1.0が好ましく、特に1：0.8～1.2が望ましい。

前記反応は、例えば乾燥させたアセトニトリル、メタノール、エタノール、クロロホルム、ジエチルエーテル等の有機溶媒の存在下、好ましくは反応温度-100℃～120℃で、30分～100時間反応させるのが望ましい。

次いで得られる反応生成物は、前記有機溶媒中に析出させる場合、濾過、乾燥する方法等により高純度のアルコキシシ



ラン化合物を得ることができる。また終始均一系で反応を進行させる場合には、得られる反応生成物をそのまま用いても良いが、再結晶、再沈殿、吸着剤処理、カラム処理、蒸留等の公知の方法により単離、精製することができる。

本発明のアルコキシシラン化合物は、分子内にアルコキシシラン基とペタイン基とを有する新規な化合物であり、優れた親水性等を有するので、防曇剤、帯電防止剤、染色促進剤、タンパク吸着制御剤、細胞接着制御剤等の表面改質剤として有用である。

本発明の表面処理液は、前記一般式（I）で表わされるアルコキシシラン化合物及び／又はその酸処理反応物を必須成分として含有する。該アルコキシシラン化合物としては、前述の具体的に列挙した化合物を好ましく挙げることができる。またその酸処理反応物としては、前記アルコキシシラン化合物中のアルコキシシラン基の一部若しくは全部が、活性の高いシラノール基に変換された化合物又はそのシラノール基に変換された化合物が更に低縮合した縮合物等を挙げることができる。このような酸処理反応物は、前記アルコキシシラン化合物を含む表面処理液に、例えば酢酸、塩酸、硫酸等の酸を添加混合することにより生じる。酸の添加量は、前記アルコキシシラン基をシラノール基に変換させる所望量で良く、好ましくは表面処理液全量に対して0.01～10重量%が好ましい。

本発明の表面処理液は、前記必須成分の他に、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナ

トリウム等の陰イオン界面活性剤；セチルピリジウムクロリド等の陽イオン界面活性剤；ポリエチレングリコールステアリルエーテル等の非イオン界面活性剤等の界面活性剤を含有させることもできる。前記界面活性剤の配合割合は、アルコキシシラン化合物及び／又はその酸処理反応物 1 モルに対して 1 モル以下が好ましい。

本発明の表面処理液は、前記必須成分を含む材料を、例えばエタノール、メタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等の有機溶媒、水又はこれらの混合物等に希釈して調製することができる。この際表面処理液中のアルコキシシラン化合物及び／又はその酸処理反応物の濃度は特に限定されるものではないが、好ましくは 0.01～80 重量%、特に好ましくは 0.01～50 重量%である。0.01 重量%未満の場合には、十分な親水性の効果が得られず、一方 80 重量%を超える場合には、基材がコンタクトレンズ等である場合に、コンタクトレンズが有する酸素透過性、機械的強度等の基本物性を損なう恐れがあるので好ましくない。

本発明の表面処理液を固着させて表面処理することができる基材としては、例えばシラノール基、水酸基、カルボキシル基等を有する基材材料、あるいは表面に多くの細かい凹凸を有する基材、即ち、ガラス、セラミックス等の無機高分子；ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、テフロン等の有機高分子の表面をプラズマ放電等により処理された樹脂；セルロー

ス等を挙げることができる。また基材として、酸素透過性ハードコンタクトレンズ、ソフトコンタクトレンズ等のコンタクトレンズ、血液透析膜等を挙げることもできる。これら基材の形状は、例えば球状、レンズ状、フィルム状、チューブ状、袋状、繊維状等に関わらず、効率良く表面修飾することができる。特に基材がコンタクトレンズの場合には、好ましくは少なくともレンズ表面材料が、アルコキシシラン基或いはシラノール基と縮合反応しうる官能基を有する材料で構成されたコンタクトレンズ、具体的には例えばトリス（トリメチルシロキシ）シラン基等のシリコンユニットを含む樹脂、2-ヒドロキシメタクリレート等の水酸基を有する樹脂、メタクリル酸等のカルボキシル基を有する樹脂又はこれらの混合基を有する樹脂等からなるコンタクトレンズを挙げることもできる。また前記表面処理液を基材に固着させるには、後述するシランカップリング反応を利用した方法等により行うことができる。

本発明の表面処理液は、コンタクトレンズ等の各種基材表面の親水性を向上させ、特にコンタクトレンズの場合には装着性、装用感を向上させ、また防汚性、脱落防止性等の機能を付与することができる。また得られる表面処理層は、耐加水分解性に優れ、前記優れた効果が長期間安定して得られる。

本発明のコンタクトレンズは、前記表面処理液によりコンタクトレンズ表面を表面処理したものであって、基材となるコンタクトレンズとしては、特に限定されるものではないが、前述の具体的に列挙したコンタクトレンズ等を好ましく挙げ

ることができる。

前記表面処理は、表面処理液がコンタクトレンズ表面に固着するようにすれば良く、具体的には、コンタクトレンズを前記表面処理液に浸漬又は表面処理液をスプレー法、はけ塗法等で塗布した後、シランカップリング反応させる方法等により行うことができる。前記シランカップリング反応は、好ましくは温度0～250℃、特に20～140℃で、30分～1000時間、特に1～24時間の条件で行うのが望ましい。また前記反応前に、表面処理液塗布後のコンタクトレンズを室温程度で30分～24時間風乾させるのが好ましい。更に反応後蒸留水等で洗浄するのが好ましい。この際表面処理するコンタクトレンズは、好ましくは界面活性剤、アセトン、メタノール、エタノール等の有機溶媒で洗浄した後、コンタクトレンズを公知の酸処理、アルカリ処理、プラズマ処理等で前処理しておくのが望ましい。

前記表面処理により、レンズ表面に親水性を有する前記アルコキシシラン化合物及び／又はその酸処理反応物からなる表面コート層が形成されたコンタクトレンズを得ることができる。前記表面コート層の厚さは、0.001～1000μmが望ましい。

本発明のコンタクトレンズは、表面が前記表面処理液により処理されているので、前記表面処理液に基づく優れた特性及び機能を長期間安定して有する。

#### 実施例

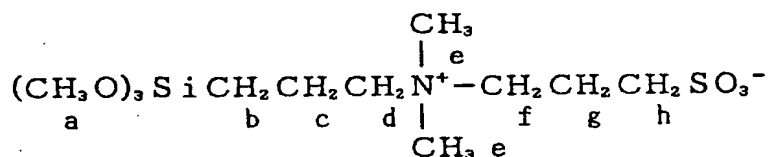
以下実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発

11

明はこれらに限定されるものではない。

### 実施例 1

攪拌装置及び窒素導入管を備えた3つ口フラスコ中に、乾燥アセトニトリル100ml、N,N-ジメチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン2.00g(9.6mmol)及びプロパンスルトン1.17g(9.6mmol)を仕込み、室温で24時間反応させた。反応終了後、得られた反応混合物を減圧下にて濃縮し、下記構造式で表わされるN-プロピルトリメトキシシラン-N,N-ジメチル-N-(3-スルホプロピル)アンモニウムベタインを得た。収率は99.8%であった。以下に $^1\text{H}$ -NMRスペクトル、元素分析、赤外吸収スペクトルの分析結果を示す。



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ :ppm, 270MHz)スペクトル;

3.55 (a, s, 9H)、3.43 (f, m, 2H)、3.31 (d, m, 2H)、  
3.06 (e, s, 6H)、2.95 (h, t, 2H, J=7.25)、2.22 (g, m, 2H)、1.81 (c, m, 2H)、0.70 (b, t, 2H, J=8.41)

元素分析値 ( $\text{H}_{27}\text{C}_{11}\text{NO}_6\text{SSi}$ );

理論値 H: 8.27、C: 40.11、N: 4.25

実測値 H: 8.38、C: 39.98、N: 4.17

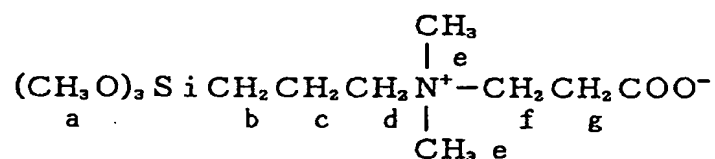
赤外吸収スペクトル (KBr:  $\text{cm}^{-1}$ );

3400、1200 ( $\text{SO}_3$ )、1040 (Si-O- $\text{CH}_3$ )

1 2

実施例 2

プロパンスルトンの代わりに  $\beta$ -プロピオラクトンを用いた以外は、実施例 1 に従って反応を行い、下記構造式で表わされる N-プロピルトリメトキシシラン-N, N-ジメチル-N-(2-カルボキシエチル)アンモニウムベタインを得た。収率は 99.4% であった。各分析結果を以下に示す。



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ :ppm, 270MHz) スペクトル;

3.57 (a, s, 9H)、3.56 (f, t, 2H,  $J=7.75$ )、3.07 (e, s, 6H)、3.38 (d, t, 2H,  $J=6.6$ )、2.65 (g, t, 2H,  $J=7.60$ )、1.81 (c, m, 2H)、0.71 (b, t, 2H,  $J=8.41$ )

元素分析値 ( $\text{H}_{25}\text{C}_{11}\text{NO}_5\text{Si}$ );

理論値 H: 9.03、C: 47.29、N: 5.02

実測値 H: 9.11、C: 47.31、N: 5.08

赤外吸収スペクトル ( $\text{KBr}$ ;  $\text{cm}^{-1}$ );

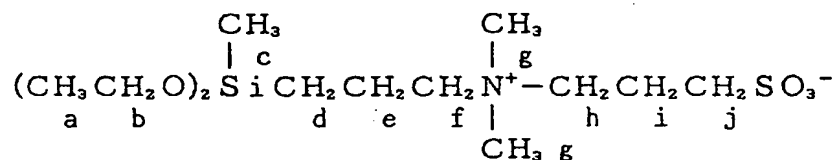
2900、1590 ( $\text{COO}^-$ )、1040 ( $\text{Si-O-CH}_3$ )

実施例 3

N, N-ジメチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに、N, N-ジメチル-3-アミノプロピルメチルジエトキシシランを用いた以外は、実施例 1 に従って反応を行い、下記構造式で表わされる N-プロピルジエトキシメチルシラン-N, N-ジメチル-N-(3-スルホプロピル)アンモニウムベタインを得た。収率は 99.8% であった。

1 3

各分析結果を以下に示す。



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ :ppm, 270MHz) スペクトル ;

3.84 (b, q, 4H,  $J=6.93$ )、3.45 (h, m, 2H)、3.32 (f, m, 2H)、3.09 (g, s, 6H)、2.97 (j, t, 2H,  $J=7.25$ )、2.21 (i, m, 2H)、1.81 (e, m, 2H)、1.19 (a, t, 6H,  $J=6.93$ )、0.71 (d, t, 2H,  $J=8.41$ )、0.25 (c, s, 3H)

元素分析値 ( $\text{H}_{31}\text{C}_{13}\text{NO}_5\text{SSi}$ ) ;

理論値 H : 9.16、C : 45.73、N : 4.10

実測値 H : 9.20、C : 45.69、N : 4.06

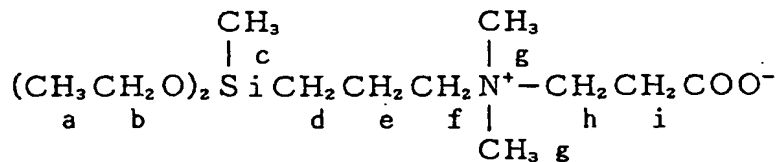
赤外吸収スペクトル ( $\text{KBr}:\text{cm}^{-1}$ ) ;

3400、1196 ( $\text{SO}_3$ )、1260 ( $\text{Si-CH}_3$ )、1044 ( $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ )

#### 実施例 4

N, N-ジメチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに、N, N-ジメチル-3-アミノプロピルメチルジエトキシシランを、またプロパンスルトンの代わりに、 $\beta$ -プロピオラクトンを用いた以外は、実施例 1 に従って反応を行い、下記構造式で表わされる N-プロピルジエトキシメチルシラン-N, N-ジメチル-N-(2-カルボキシエチル)アンモニウムベタインを得た。収率は 99.4%であった。各分析結果を以下に示す。

1 4



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ :ppm, 270MHz) スペクトル ;

3.84 (b, q, 4H,  $J=6.93$ )、3.55 (h, t, 2H,  $J=7.76$ )、3.38 (f, t, 2H,  $J=6.6$ )、3.07 (g, s, 6H)、0.25 (c, s, 3H)、2.65 (i, t, 2H,  $J=7.59$ )、1.81 (e, m, 2H)、1.19 (a, t, 6H,  $J=6.93$ )、0.71 (d, t, 2H,  $J=8.41$ )

元素分析値 ( $\text{H}_{29}\text{C}_{13}\text{NO}_4\text{Si}$ ) ;

理論値 H : 10.04、C : 53.57、N : 4.81

実測値 H : 10.10、C : 53.51、N : 4.88

赤外吸収スペクトル ( $\text{KBr}:\text{cm}^{-1}$ ) ;

2900、1590 ( $\text{COO}^-$ )、1260 ( $\text{Si-CH}_3$ )、1044 ( $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ )

#### 参考例

実施例 1 ~ 4 で得られた各アルコキシシラン化合物の 10 % エタノール溶液をガラスプレートに塗布し、室温で乾燥させた後、120℃、1時間加熱処理を行い、アルコキシシラン化合物で表面処理されたガラスプレートを得た。得られたガラスプレート表面の接触角を水滴法により測定したところ、処理前のガラスプレートの接触角 ( $2\theta$ ) が  $89^\circ$  だったのに対し、処理後のガラスプレートは、いずれのサンプルにおいても約  $10^\circ$  であり、優れた親水性表面が形成されていることが判った。

また実施例 3 で得られたアルコキシシラン化合物を用いて



## 15

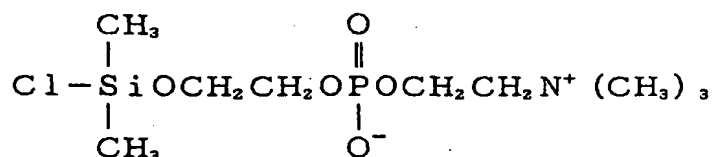
表面処理した前記ガラスプレートについて、表面上の窒素原子の有無を、X線光電子分光計（島津製作所（株）製、「ESCA K-1」）を用いて測定した。更に表面処理後にガラスプレートを1N塩酸中で24時間浸漬した後、蒸留水で洗浄し、同様に窒素原子の有無を測定した。

その結果、N1sの結合エネルギー領域におけるスルホペタイン基中の第4級アミンに起因するピーク（402.5 eV）は、前記塩酸処理の前後において変化が無かった。即ち優れた耐加水分解性を有していることが判った。

一方比較として、以下の方法によりホスファチジルコリン誘導体を合成し、得られた誘導体を用いて、同様にガラスプレートに対する表面処理を行い、親水性及び耐加水分解性を評価した。

#### <ホスファチジルコリン誘導体の合成>

エチレングリコールホスファチジルコリン22.7gを良く攪拌した後、クロロメチルシラン129g中に滴下し、約20℃に冷却しながら1時間攪拌した。続いて減圧下濃縮して、下記構造式で示される誘導体を合成した。



評価の結果、表面処理後の接触角は約10°であり、実施例のものと同様優れた親水性を有していた。一方N1sの結合エネルギー領域におけるホスファチジルコリン基中の第4級アミンに起因するピーク（400.5 eV）は、塩酸処理

前には認められたが、塩酸処理後には認められなかった。従って、ホスファチジルコリン誘導体で処理されたガラスプレートの表面は、親水性には優れているが、耐加水分解性には劣っていることが判った。

#### 実施例 5

トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルメタクリレート 50 重量部、メチルメタクリレート 40 重量部、エチレングリコールジメタクリレート 10 重量部及び 2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）0.1 重量部を混合し、内径約 12 mm の試験管中で窒素置換後、封管し、50℃で 12 時間、60℃で 6 時間加熱硬化させて棒状の樹脂を得た。この樹脂を厚さ 2 mm のボタン状に切り出し、表面を鏡面に研磨した。なお、該ボタン状樹脂は、レースカット法により容易にコンタクトレンズに成形できる。

一方実施例 1 で合成した N-プロピルトリメトキシシラン-N, N-ジメチル-N-（3-スルホプロピル）アンモニウムベタイン 1 重量%を含むエタノール/水（50/50（V/V））溶液に、酢酸 1 重量%を添加し、室温で 30 分間攪拌することでコンタクトレンズ用表面処理液を調製した。

得られた表面処理液を前記ボタン状樹脂から調製したコンタクトレンズに塗布した後、室温で 30 分間風乾させ、次いで 90℃で 1 時間加熱して、表面に厚さ 50 μm の表面コート層が形成されたコンタクトレンズを得た。得られたコンタクトレンズを、蒸留水中に 24 時間浸漬・洗浄した後、接触角を測定したところ 9°であり、良好な親水性を有すること

## 17

が判った。また該コンタクトレンズの防汚性を調べるために、アルブミン0.4重量%、リゾチーム0.2重量%、グロブリン0.1重量%を含む生理食塩水溶液中に表面処理されたコンタクトレンズを浸漬し、35℃、17日間保持した。その後生理食塩水で洗浄し、更に0.5%ドデシルスルホン酸ナトリウム溶液で、吸着した蛋白質を剥離させ、その溶液中の蛋白質量を、商品名「BCA Protein Assay Reagent」（和光純薬工業株式会社製）により定量した。その結果を表1に示す。

実施例6

N-プロピルトリメトキシシラン-N, N-ジメチル-N-(3-スルホプロピル)アンモニウムベタインの代わりに、実施例2で合成したN-プロピルトリメトキシシラン-N, N-ジメチル-N-(2-カルボキシエチル)アンモニウムベタインを用いた以外は、実施例5に従って反応を行いコンタクトレンズ用表面処理液を調製した。得られた表面処理液を用いて実施例5と同様にコンタクトレンズを表面処理し、接触角を測定したところ10°であった。また防汚性も同様に測定した。結果を表1に示す。

実施例7

N-プロピルトリメトキシシラン-N, N-ジメチル-N-(3-スルホプロピル)アンモニウムベタインの代わりに、実施例3で合成したN-プロピルジエトキシメチルシラン-N, N-ジメチル-N-(2-スルホプロピル)アンモニウムベタインを用いた以外は、実施例5に従って反応を行いコ

ンタクトレンズ用表面処理液を調製した。得られた表面処理液を用いて実施例5と同様にコンタクトレンズを表面処理し、接触角を測定したところ9°であった。また防汚性も同様に測定した。結果を表1に示す。

#### 実施例8

N-プロピルトリメトキシシラン-N, N-ジメチル-N-(3-スルホプロピル)アンモニウムベタインの代わりに、実施例4で合成したN-プロピルジエトキシメチルシラン-N, N-ジメチル-N-(2-カルボキシエチル)アンモニウムベタインを用いた以外は、実施例5に従って反応を行いコンタクトレンズ用表面処理液を調製した。得られた表面処理液を用いて実施例5と同様にコンタクトレンズを表面処理し、接触角を測定したところ11°であった。また防汚性も同様に測定した。結果を表1に示す。

#### 実施例9

実施例1で合成したN-プロピルトリメトキシシラン-N, N-ジメチル-N-(3-スルホプロピル)アンモニウムベタインを5重量%濃度になるようにエタノールに溶解し、コンタクトレンズ用表面処理液を調製した。

得られた表面処理液を実施例5と同様なボタン状樹脂から調製したコンタクトレンズに塗布した後、室温で30分間風乾させ、次いで100℃のオーブン中で4時間加熱し、表面に厚さ5.0μmの表面コート層が形成されたコンタクトレンズを得た。得られたコンタクトレンズを、蒸留水中に24時間浸漬・洗浄した後、接触角を測定したところ12°であり、

良好な親水性を有することが判った。また防汚性を実施例5と同様に測定した。結果を表1に示す。

比較例 1

実施例5において、ボタン状樹脂をコンタクトレンズとし、表面処理を行わずに接触角を測定したところ、 $86^{\circ}$ であった。また防汚性についても同様に測定した。結果を表1に示す。

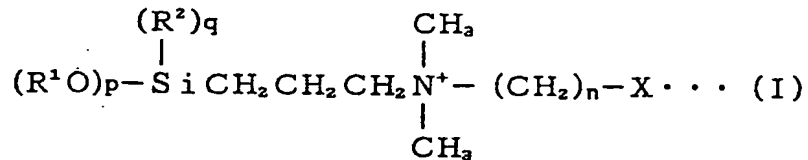
表 1

	蛋白質量 ( $\mu\text{g} / \text{cm}^2$ )
実施例 5	2 . 3
実施例 6	2 . 8
実施例 7	3 . 1
実施例 8	3 . 3
実施例 9	3 . 3
比較例 1	5 . 9

20

## 請求の範囲

1) 下記一般式 (I) で表わされるアルコキシシラン化合物。



(式中 $R^1$ 及び $R^2$ は、メチル基又はエチル基を示し、 $X$ は、 $-COO^-$ 又は $-SO_3^-$ を示す。また $p$ 及び $n$ は1~3の整数を示し、 $q$ は0又は1を示す(但し、 $p+q=3$ である)。)

2) 前記アルコキシシラン化合物を、 $N$ -プロピルトリメトキシシラン- $N$ 、 $N$ -ジメチル- $N$ -(3-スルホプロピル)アンモニウムベタイン、 $N$ -プロピルトリメトキシシラン- $N$ 、 $N$ -ジメチル- $N$ -(2-カルボキシエチル)アンモニウムベタイン、 $N$ -プロピルジエトキシメチルシラン- $N$ 、 $N$ -ジメチル- $N$ -(3-スルホプロピル)アンモニウムベタイン、 $N$ -プロピルジエトキシメチルシラン- $N$ 、 $N$ -ジメチル- $N$ -(2-カルボキシエチル)アンモニウムベタイン、 $N$ -プロピルトリメトキシシラン- $N$ 、 $N$ -ジメチル- $N$ -(1-スルホメチル)アンモニウムベタイン、 $N$ -プロピルジエトキシメチルシラン- $N$ 、 $N$ -ジメチル- $N$ -(1-スルホメチル)アンモニウムベタイン、 $N$ -プロピルジメトキシメチルシラン- $N$ 、 $N$ -ジメチル- $N$ -(2-スルホエチル)アンモニウムベタイン及び $N$ -プロピルジエトキシメチルシラン- $N$ 、 $N$ -ジ

## 2 1

メチルー（２－スルホエチル）アンモニウムベタイン、 $N$ －プロピルジエトキシメチルシラン－ $N$ ， $N$ －ジメチルー $N$ －（カルボキシメチル）アンモニウムベタインからなる群より選択する請求の範囲第１項記載のアルコキシシラン化合物。

- 3) 基材表面に固着させて該基材表面を改質する表面処理液であって、請求の範囲第１項記載の一般式（Ⅰ）で表わされるアルコキシシラン化合物及び／又はその酸処理反応物を含む表面処理液。
- 4) 前記酸処理反応物を、前記アルコキシシラン化合物中のアルコキシシラン基の少なくとも１部がシラノール基に変換された化合物、該シラノール基に変換された化合物の縮合物及びこれらの混合物からなる群より選択する請求の範囲第３項記載の表面処理液。
- 5) 前記酸処理反応物が、請求の範囲第１項記載の一般式（Ⅰ）で表わされるアルコキシシラン化合物に、酢酸、塩酸、硫酸及びこれらの混合物からなる群より選択される酸を添加混合して調製される請求の範囲第３項記載の表面処理液。
- 6) 前記酸の添加量が、表面処理液全量に対して０．０１～１０重量％である請求の範囲第５項記載の表面処理液。
- 7) 更に陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤及びこれらの混合物からなる群より選択される界面活性剤を含む請求の範囲第３項記載の表面処理液。
- 8) 前記界面活性剤の配合割合が、アルコキシシラン化合物

## 2 2

及び／又はその酸処理反応物 1 モルに対して、1 モル以下である請求の範囲第 3 項記載の表面処理液。

9) 前記表面処理液が、エタノール、メタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、水及びこれらの混合物からなる群より選択される溶媒に希釈して調製された請求の範囲第 3 項記載の表面処理液。

10) 前記アルコキシシラン化合物及び／又はその酸処理反応物の表面処理液中の濃度が、表面処理液全量に対して 0.01 ~ 80 重量%である請求の範囲第 3 項記載の表面処理液。

11) 前記基材を、ガラス、セラミックス、セルロース及び表面をプラズマ放電処理された樹脂からなる群より選択する請求の範囲第 3 項記載の表面処理液。

12) 前記樹脂を、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、テフロン及びこれらの混合物からなる群より選択する請求の範囲第 11 項記載の表面処理液。

13) 前記基材が、シラノール基、水酸基及びカルボキシル基からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の基を有する材料である請求の範囲第 3 項記載の表面処理液。

14) 前記基材を、コンタクトレンズ及び血液透析膜からなる群より選択する請求の範囲第 3 項記載の表面処理液。

15) 前記コンタクトレンズが、アルコキシシラン基及びシラノール基からなる群より選択される基と縮合反応しうる官



## 2 3

能基を有する材料で形成されている請求の範囲第14項記載の表面処理液。

16) 前記アルコキシシラン基及びシラノール基からなる群より選択される基と縮合反応しうる官能基を有する材料を、シリコンユニットを含む樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、水酸基を有する樹脂及びこれらの混合物からなる群より選択する請求の範囲第15項記載の表面処理液。

17) 請求の範囲第3項記載の表面処理液により表面処理されたコンタクトレンズ。

18) 前記表面処理される前のコンタクトレンズ表面が、アルコキシシラン基及びシラノール基からなる群より選択される基と縮合反応しうる官能基を有する材料で構成されている請求の範囲第17項記載のコンタクトレンズ。

19) 前記表面処理を、コンタクトレンズに前記表面処理液をシランカップリング反応により固着させる方法により行う請求の範囲第17項記載のコンタクトレンズ。

20) 前記シランカップリング反応を、反応温度0～250℃、反応時間30分～1000時間の条件で行う請求の範囲第19項記載のコンタクトレンズ。

21) 前記表面処理により得られる表面コート層の厚さが0.001～1000μmである請求の範囲第17項記載のコンタクトレンズ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01712

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C07F7/18, C03C17/30, G02C7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>5</sup> C07F7/18, C03C17/30, G02C7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 5-222064 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), August 31, 1993 (31. 08. 93), (Family: none)	1-21
P	JP, A, 5-331455 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), December 14, 1993 (14. 12. 93), (Family: none)	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 27, 1994 (27. 10. 94)

Date of mailing of the international search report

November 15, 1994 (15. 11. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>8</sup> C07F7/18, C03C17/30, G02C7/04		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>8</sup> C07F7/18, C03C17/30, G02C7/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A, 5-222064 (信越化学工業株式会社), 31. 8月. 1993 (31. 08. 93) (ファミリーなし)	1-21
P	JP, A, 5-331455 (信越化学工業株式会社), 14. 12月. 1993 (14. 12. 93) (ファミリーなし)	1-21
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
27. 10. 94	15.11.94	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 唐 木 以知良	4 H 8 0 1 8
	電話番号 03-3581-1101 内線	3445